

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02488 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 67/02, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
69/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05740 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2000 (21.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität:
199 30 527.7 1. Juli 1999 (01.07.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WEBER, Martin [DE/DE]; Diedesfelder Str. 26, D-67487 Maikammer (DE). HENNIG, Ingolf [DE/DE]; Bahnhofstr. 2b, D-68809 Neulussheim (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

50445
051105

(54) Title: POLYESTER/POLYCARBONATE BLENDS

(54) Bezeichnung: POLYESTER/POLYCARBONAT BLENDS

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic molding compounds that contain A) 1 to 97.85 % by weight of at least one thermoplastic polyester, B) 1 to 97.85 % by weight of at least one polycarbonate, C) 1 to 50 % by weight of a rubber-elastic polymer, D) 0.1 to 5 % by weight of a phosphorous stabilizer, E) 0.05 to 2 % by weight of an organic acid, F) 0 to 60 % by weight of further additives. The weight percentages of the components A) to F) add up to 100 %.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen enthaltend A) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters, B) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats, C) 1 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates D) 0,1 bis 5 Gew.-% eines phosphorhaltigen Stabilisators E) 0,05 bis 2 Gew.-% einer organischen Säure, F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F) 100 % ergeben.

Sch

WO 01/02488 A1

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 1, 1861. It is a very important document, as it sets out the President's policy for the new year. The President states that he is pleased to see the Congress assembled, and that he is confident that the country is in a good position to meet the challenges of the future.

2. The second part of the document is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 1, 1861. It provides a detailed account of the financial state of the country, and outlines the measures that have been taken to ensure the stability of the currency. The Secretary states that the country is in a sound financial position, and that the measures taken have been successful in maintaining the value of the currency.

3. The third part of the document is a report from the Secretary of the Interior, dated January 1, 1861. It provides a detailed account of the land and mineral resources of the country, and outlines the measures that have been taken to develop these resources. The Secretary states that the country is rich in natural resources, and that the measures taken have been successful in promoting the development of these resources.

4. The fourth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861. It provides a detailed account of the military forces of the country, and outlines the measures that have been taken to strengthen the defense. The Secretary states that the country is well prepared to meet any threat, and that the measures taken have been successful in maintaining the security of the nation.

5. The fifth part of the document is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861. It provides a detailed account of the naval forces of the country, and outlines the measures that have been taken to strengthen the fleet. The Secretary states that the country has a powerful navy, and that the measures taken have been successful in maintaining the strength of the fleet.

6. The sixth part of the document is a report from the Secretary of the State, dated January 1, 1861. It provides a detailed account of the foreign relations of the country, and outlines the measures that have been taken to promote peace and stability. The Secretary states that the country is committed to peace, and that the measures taken have been successful in maintaining good relations with other nations.

7. The seventh part of the document is a report from the Secretary of the Education, dated January 1, 1861. It provides a detailed account of the educational system of the country, and outlines the measures that have been taken to improve the quality of education. The Secretary states that the country is committed to education, and that the measures taken have been successful in promoting the progress of the nation.

8. The eighth part of the document is a report from the Secretary of the Agriculture, dated January 1, 1861. It provides a detailed account of the agricultural industry of the country, and outlines the measures that have been taken to promote the growth of the industry. The Secretary states that the country is a major producer of agricultural products, and that the measures taken have been successful in increasing the productivity of the industry.

Polyester/Polycarbonat Blends

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters

10

B) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats

C) 1 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates

15 D) 0,1 bis 5 Gew.-% eines phosphorhaltigen Stabilisators

E) 0,05 bis 2 Gew.-% einer organischen Säure

F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

20

wobei die Gewichtsprocente der Komponenten A) bis F) 100 % ergeben.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Formkörper jeglicher Art.

Polymermischungen finden in der Technik zunehmendes Interesse, da sie maßgeschneiderte Eigenschaftskombinationen bieten. Von besonderem Interesse sind dabei Polymermischungen aus unverträglichen Polymeren, die ungewöhnliche Eigenschaftskombinationen aufweisen.

Polymermischungen auf Basis von Polyestern und Polycarbonaten sind bekannt: US 4 522 797, US 4 764 556, US 4 897 448, EP-A 180 648, DE-A 3302124. Die technisch wichtigen Produkte enthalten zur Verbesserung der Zähigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen, auch Schlagzähmodifizier, wobei bevorzugt MBS-Modifizier, Acrylat-Pfropfkautschuke sowie Ethylencopolymere mit polaren Comonomeren verwendet werden.

40

Aus J. Devaux, P. Godard, J.P. Mercier, Polym. Eng. Sci., 22, 229 (1982) ist bekannt, dass im Polyester vorhandene Katalysatorreste bei der Schmelzekompoundierung mit Polycarbonat zur Umesterung führen. Dabei entstehen Copolymere, welche die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Blends verbessern. Bei hohen Verarbeitungstemperaturen wird die Umesterung jedoch so schnell, dass die mechanischen und thermischen Eigenschaften der herge-

45

stellten Formkörper massiv beeinträchtigt werden. Des weiteren weisen die bei hohen Verarbeitungstemperaturen hergestellten Formmassen auch schlechte Oberflächenqualität auf (Schlieren, Verfärbungen).

5

Auch zur Verbesserung der Verarbeitungsstabilität von Polyester/Polycarbonat-Blends wurden bereits vielfältige Untersuchungen unternommen. So beschreibt z.B. die EP-A 114 288 Polyester/Polycarbonat-Blends, bei denen der zugesetzte MBS-Kautschuk in einem vorgelagerten Schritt mit einem Stabilisator vorgemischt wird. Durch diese Maßnahme werden die mechanischen Eigenschaften der Formmassen verbessert. Die Stabilität der Formmassen bei höherer Verarbeitungstemperatur ist jedoch verbesserungswürdig.

15 Die EP-A 634 435 beschreibt eine Katalysatormischung bestehend aus einer Ti-Verbindung und einer Phosphorverbindung, welche zur Herstellung von Polyestern verwendet werden kann. Entsprechend hergestellte Polyester zeigen in Blends mit Polycarbonat leicht verminderte Tendenz zur Umesterung.

20

In der US 4,452,932 werden beispielsweise ortho-substituierte aromatische Hydroxyverbindungen als Umesterungsschutz für Polycarbonat/Polybutylenterephthalat-Blends vorgeschlagen.

25 In der DE-A 19900891 wird ein Verfahren zum Vormischen von phosphoniten mit Polyestern vorgeschlagen, welches die Verarbeitungsstabilität verbessert.

Die EP-A 256 461 beschreibt Formmassen basierend auf Polycarbonat und Polyestern, welche geringe Mengen Sulfonsäuren enthalten. Die Produkte weisen zwar verbesserte Zähigkeit auf, die Verarbeitungsstabilität ist jedoch ungenügend.

Bei der Herstellung insbesondere großflächiger Teile treten aufgrund der langen Fließwege weiterhin Verarbeitungsprobleme auf, da die bislang bekannten Blends nicht ausreichend stabilisiert sind.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polyester-Polycarbonat-Blends zur Verfügung zu stellen, die eine verbesserte Verarbeitungsstabilität und mechanische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere Wärmeformbeständigkeit und Schmelzestabilität für lange Zykluszeiten sollen verbessert werden.

45

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

- 5 Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 5 bis 97,85, bevorzugt 10 bis 92,7 und insbesondere 12,5 bis 89,85 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters.

Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen
10 Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

- 15 Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch
20 Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden
25 Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

- Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure,
30 Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren
35 ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan-
diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclo-
40 hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten,
45 zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder

PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

- 5 Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.
- 10 Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt
- 15 wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.
- Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind,
- 20 wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).
- 25 Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 30
- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahrrware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder
- 35 Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem
- 40 dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate

45 nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die

Rieselbarkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

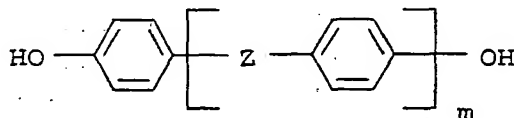
Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate 5 können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das 10 Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxy- 15 Verbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 20 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die 25 allgemeine Formel



30

in der Z eine Alkyl- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom 35 oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

40 Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

- Dihydroxydiphenyl,
- Di-(hydroxyphenyl)alkan,
- Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
- 45 Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
- Di-(hydroxyphenyl)ether,
- Di-(hydroxyphenyl)keton,

6

di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,
 α,α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
Resorcin und

- 5 Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte
Derivate genannt.

Von diesen werden

- 10 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
 α,α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,
15 sowie insbesondere
2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
2,2-Di-(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,
20 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
3,4'-Dihydroxybenzophenon,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan
25 oder deren Mischungen bevorzugt.

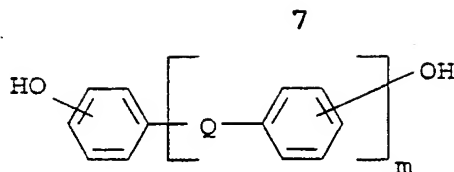
Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylen-
terephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese
enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylentereph-
30 thalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymeren wie
Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an-
sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014,
35 beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte
erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

Als Komponente B) enthalten die Formmassen erfindungsgemäß minde-
stens ein Polycarbonat in Mengen von 1 bis 97,85, vorzugsweise 5
40 bis 87,7 und insbesondere von 7,5 bis 84,15 Gew.-%.

Bevorzugt werden als Komponente B) halogenfreie Polycarbonate
eingesetzt. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispiels-
weise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel

45



5

worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

10

Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy.

Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon,

15

Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-tri-

20

methylcyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente B geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

25

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

30

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

35

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

40

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird.

45

(Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butyl-phenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-
5 butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-hep-
10 tyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien
15 Verzweignern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten
20 an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

Als weitere geeignete Komponenten B) seien amorphe Polyester-carbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureein-
25 heiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Mono-
30 mereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

35 Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 30 und insbesondere 3 bis 25 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates (oft auch als Schlagzäh-modifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

40 Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäure-
45 ester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

10 Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-
15 Atome aufweisen können.

Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, He-
20 xa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclobutene wie 3-Methyl-tri-
25 cyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

30 EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

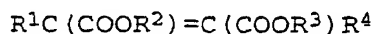
35 Außerdem sind Polyolefincopolymere geeignet, welche durch Polymerisation in Gegenwart eines Metallocenkatalysators erhältlich sind.

40 Besonders bevorzugte Elastomere C) sind Polyethylenocten- und Polyethylenbutencopolymerisate mit einem Anteil bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 45 Gew.-% von Octen und/oder Buten.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des
45 Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser

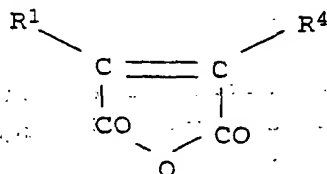
10

Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der all-
5 gemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut



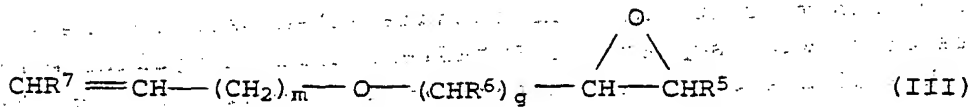
(I)

10



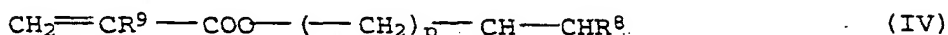
(II)

15



(III)

20



(IV)

25

wobei R^1 bis R^9 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

30

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^1 bis R^9 Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

35

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Buty-
40 tylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

45

11

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

5

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

10 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder
15 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

20 Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch
25 statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.
30

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige
35 Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

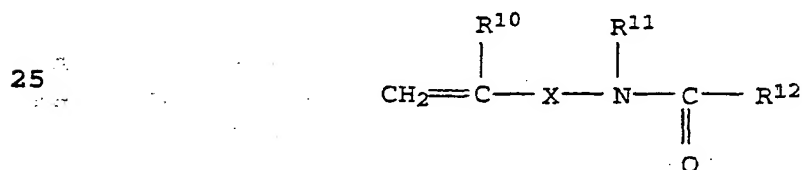
Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung
40 des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinyl-ethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmetha-
45 crylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

12

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können 5 auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch 10 Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

15 In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle 20 Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel

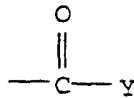


eingeführt werden können,

30 wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

- R¹⁰ Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,
- 35 R¹¹ Wasserstoff, eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,
- R¹² Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine C₆- bis C₁₂-Arylgruppe oder -OR¹³
- 40 R¹³ eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,
- 45 X eine chemische Bindung, eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆-C₁₂-Arylengruppe oder

13



5 Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind
10 zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat,
15 (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Bu-
20 ta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder
25 mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen
30 Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen
35 solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

40 Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt
45 es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monome-

rer; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

15	Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
	I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
20	II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
	III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
25	IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
30	V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben, zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

35 Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen
40 hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Buta-
45 dienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten

15

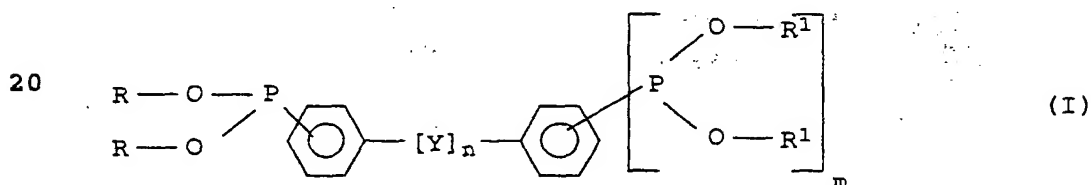
Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Geeignete phosphorhaltige Stabilisatoren D) sind vorzugsweise organische Phosphonite der allgemeinen Formel I



25 worin

- m 0 oder 1,
 n 0 oder 1,
 y eine Sauerstoff-, Schwefel- oder 1,4-Phenylene-Brücke oder ein
 30 Brückenglied der Formel $-\text{CH}(\text{R}^2)-$; alle R-O- und R¹-O-Gruppen
 unabhängig voneinander, den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols der bis zu drei Hydroxylgruppen enthalten sein kann, wobei jedoch die Hydroxylgruppen
 35 nicht so angeordnet sind, daß sie Teile eines Phosphorhaltenden Ringes sein können (als monovalente R-O-Gruppen bezeichnet),
 oder je zwei an ein Phosphoratom gebundene R-O-, bzw.
 R¹-O-Gruppen, jeweils unabhängig voneinander zusammen den
 Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols mit insgesamt bis zu drei Hydroxylgruppen (als bivalente R-O-, bzw. R¹-O-Gruppen bezeichnet),
 40 R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel COOR³ und
 R³ C₁-8-Alkyl bedeuten.

45

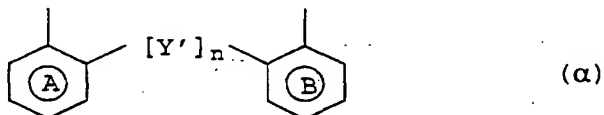
16

Bevorzugt ist mindestens eine R-O und mindestens R¹-O-Gruppe, ein Phenolrest, welcher in 2-Stellung eine sterisch gehinderte Gruppe, insbesondere t-Butylreste, trägt.

- 5 Besonders bevorzugt ist Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-bi-phenylen-diphosphonit, welches als Irgaphos® PEPQ der Firma Ciba Geigy AG im Handel erhältlich ist.

Wenn R-O- und R¹-O- divalente Reste sind, leiten sie sich vorzugs-
10 weise von zwei oder dreiwertigen Alkoholen ab.

Vorzugsweise bedeutet R gleich R¹ und dieses ist Alkyl, Aralkyl
(vorzugsweise gegebenenfalls subst. Phenyl oder Phenylen), Aryl
(vorzugsweise gegebenenfalls subst. Phenyl) oder eine Gruppe der
15 Formel α



20

worin die Kerne A und B weitere Substituenten tragen können und
Y' eine Sauerstoff- oder Schwefelbrücke oder ein Brückenglied der
Formel -CH(R³)-,

- 25 R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel -COOR³
und

R³ C₁-₈-Alkyl und

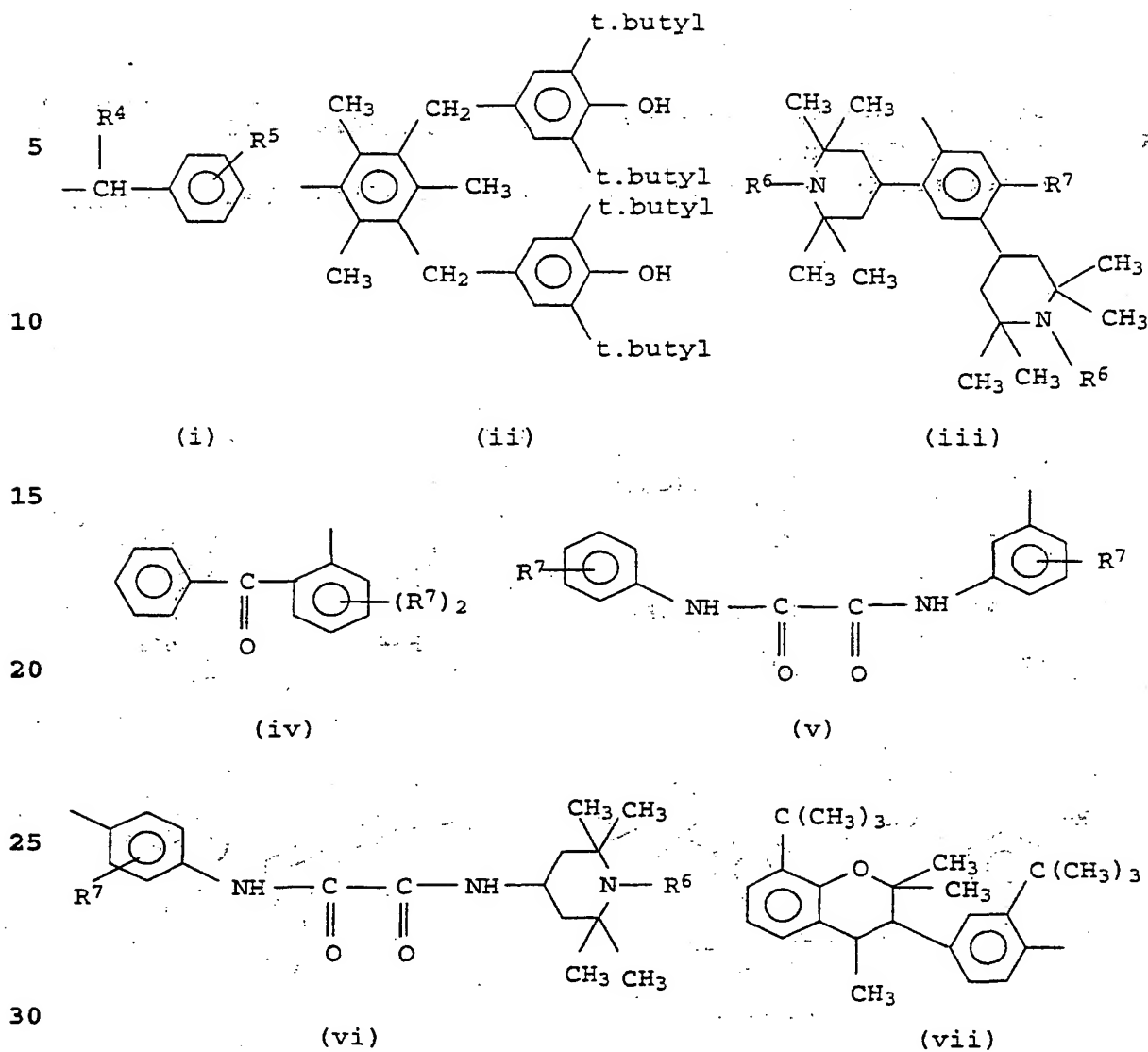
n 0 oder 1 bedeuten (als divalentes R' bezeichnet).

- 30 Besonders bevorzugte Reste R sind die Reste R'', wobei dieses
C₁-₂₂-Alkyl, Phenyl, das 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Cyan
C₁-₂₂-Alkyl, C₁-₂₂-Alkoxy, Benzyl, Phenyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-pi-
peridyl-4-, Hydroxy, C₁-₈-Alkyl-phenyl, Carboxyl, -C(CH₃)₂-C₆H₅,
-COO-C₁-₂₂-Alkyl, CH₂CH₂COOH, -CH₂CH₂COO-, C₁-₂₂-Alkyl oder
35 -CH₂-S-C₁-₂₂-Alkyl tragen kann; oder eine Gruppe der Formel i bis
vii.

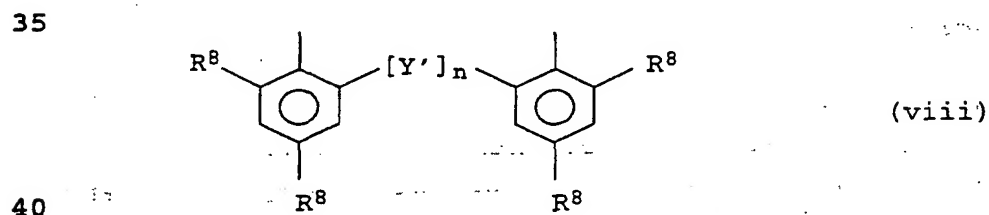
40

45

17



oder zwei R'' gemeinsam eine Gruppe der Formel viii



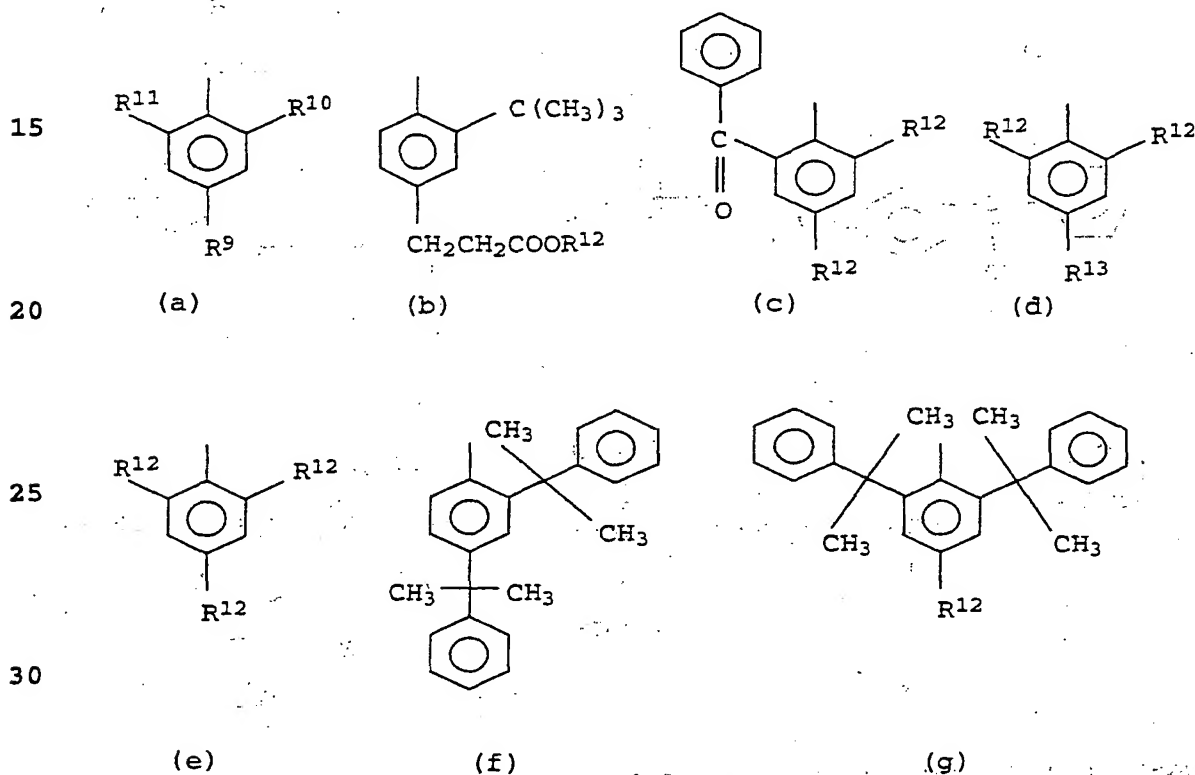
bedeuten, wobei

- 45 R^8 Wasserstoff oder C_{1-22} -Alkyl,
 R^6 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder $-CO-C_{1-8}$ -Alkyl,
 R^4 Wasserstoff oder C_{1-22} -Alkyl,

18

- R⁵ Wasserstoff, C₁₋₂₂-Alkyl, C₁₋₂₂-Alkoxy, Benzyl, Cyan, Phenyl, Hydroxyl, C₁₋₈-Alkylphenyl, C₁₋₂₂-Alkoxycarbonyl, C₁₋₂₂-Alkoxy-carbonylethyl, Carboxyethyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-4- oder eine Gruppe der Formel -CH₂-S-C₁₋₂₂-Alkyl oder
 5 -C(CH₃)₂-C₆H₅ und
 R⁷ Wasserstoff, C₁₋₂₂-Alkyl, Hydroxy oder Alkoxy bedeuten und
 Y' und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Insbesondere bevorzugt als Reste R sind die Reste R'', die eine
 10 der Formeln a bis g



35 entsprechen, worin

- R⁹ Wasserstoff, C₁₋₈-Alkyl, C₁₋₈-Alkoxy, Phenyl, C₁₋₈-Alkylphenyl
 oder Phenyl-C₁₋₈-Alkylphenyl oder Phenyl-C₁₋₄-alkyl,
 R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander, Wasserstoff, C₁₋₂₂-Alkyl, Phe-
 40 nyl oder C₁₋₈-Alkylphenyl,
 R¹² Wasserstoff oder C₁₋₈-Alkyl und
 R¹³ Cyan, Carboxyl oder C₁₋₈-Alkoxycarbonyl

bedeuten.

45

Unter den Gruppen der Formel a sind 2-tert.-Butylphenyl, 2-Phenylphenyl, 2-(1',1'-Dimethyl-propyl)-phenyl, 2-Cyclohexylphenyl, 2-tert.-Butyl-4-methylphenyl, 2,4-Di-tert.-amylphenyl, 2,4-Di-tert.-butylphenyl, 2,4-Di-phenylphenyl, 2,4-Di-tert.-octylphenyl, 5 2-tert.-Butyl-4-phenyl-phenyl, 2,4-Bis-(1',1'-dimethylpropyl)-phenyl, 2-(1'-Phenyl-1'-methylethyl)-phenyl, 2,4-Bis-(1'-Phenyl-1'-methylethyl)-phenyl und 2,4-Di-tert.-butyl-6-methylphenyl bevorzugt.

- 10 Geeignete anorganische Umesterungsstabilisatoren sind z.B. in der US 5 674 928 beschrieben. Als besonders geeignet seien saure Salze der Phosphorsäure wie z.B. Monozinkphosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat und Kaliumdihydrogenphosphat genannt. Daneben können auch Phosphate wie z.B. Zn-Phosphat und Kupfer-Phosphat verwendet werden. Geeignet sind auch andere Metallphosphate mit Metallen der ersten und zweiten Neben-
- 15 phat und Kupfer-Phosphat verwendet werden. Geeignet sind auch andere Metallphosphate mit Metallen der ersten und zweiten Neben-
- 20 phat und Kupfer-Phosphat verwendet werden. Geeignet sind auch andere Metallphosphate mit Metallen der ersten und zweiten Neben-
- Phosphorsäure Verwendung finden. Geeignete Verbindungen sind z.B. $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Die Stabilisatoren D) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 und insbesondere 0,25 bis 2 Gew.-% enthalten.

- 25 Gemäß der Erfindung enthalten die Formmassen eine oder eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen organischen Säuren, insbesondere niedermolekularen halogenfreien Säuren als Komponente E). Der Anteil dieser Komponente an den Formmassen beträgt im allgemeinen von 0,05 bis 2, bevorzugt von 0,1 bis 1,8 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1,5, bezogen auf das Gesamtgewicht der
- 30 Formmassen.

Unter niedermolekular im Sinne der vorliegenden Erfindung werden bis zu mehrkernige, beispielsweise bis zu fünfkernige Verbindungen, insbesondere monomolekulare Verbindungen verstanden. Selbstverständlich werden auch die säuretypischen Assoziat unter dem Begriff Säure verstanden. Mitumfaßt sind ferner Säurehydrate.

35

- Die Säuren sind erfindungsgemäß halogenfrei, d.h. enthalten im molekularen Gerüst keine Halogene. Säuren, die geringfügige halogenhaltige Verunreinigungen aufweisen, sind dagegen erfindungsgemäß mitumfaßt.
- 40

Vorteilhafterweise werden Säuren eingesetzt, die bei den Verarbeitungstemperaturen nicht oder nur gering flüchtig sind bzw. sich bei Temperaturen von bis zu etwa 300 °C nicht zersetzen.

45

Die Säuren können eine, zwei oder mehrere, beispielsweise bis zu zehn Säuregruppen enthalten.

Bevorzugt werden organische Säuren eingesetzt. Es kommen sowohl
 5 aromatische als auch aliphatische Säuren in Betracht. Ebenso können aliphatisch/aromatische Säuren verwendet werden. Zu den bevorzugten Säuren zählen Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Sulfonsäuren wie p-Toluolsulfonsäure, Fumarsäure, Zitronensäure,
 10 Mandelsäure oder Weinsäure.

Besonders bevorzugt werden Zitronensäure oder p-Toluolsulfonsäure oder deren Mischungen eingesetzt. Beispielsweise kann darin der Gewichtsanteil der Zitronensäure von 1 bis 99, bevorzugt von
 15 10 bis 90 % und der der p-Toluolsulfonsäure entsprechend von 1 bis 99, bevorzugt von 10 bis 90 % betragen.

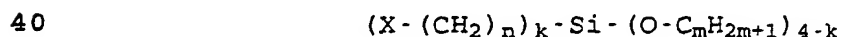
Neben den wesentlichen Komponenten A), B), C), D) und E) können den Formmassen weitere Zusatzstoffe F) zugegeben werden, in Mengen
 20 bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%.

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin,
 25 Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 % eingesetzt werden.

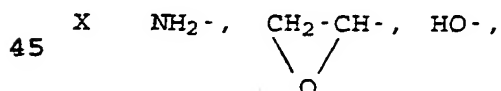
Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern,
 30 Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit
 35 mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



21

- n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2
k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

5 Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

10 Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf F) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

15

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein

20 L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 3 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

25

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen

30 Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

35

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochione, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in

40 Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt, welche verschieden von B) sind.

22

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

5

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

10

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

20

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

25 Die Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

30 Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers",

35 Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

45

23

Als weitere Zusatzstoffe seien Flammenschutzmittel genannt, welche üblicherweise in Mengen von 0 bis 30, vorzugsweise von 0 bis 25 in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können. Geeignete Flammenschutzmittel sind insbesondere halogenhaltige Verbindungen, wie bromierte Oligo- oder Polystyrole, stickstoffhaltige Verbindungen wie Melamin, Melamincyanurat, Guanidine oder phosphorhaltige Verbindungen jeglicher Art.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis E) sowie gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe F) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

In einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise werden die Komponenten A) und D) vorab als Batch (Konzentrat) konfektioniert und anschließend mit den übrigen Komponenten in üblicher Weise gemischt.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Kombination von mechanischen Eigenschaften, insbesondere Zähigkeit, Fließfähigkeit und Schmelzestabilität aus. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im KFZ-Bereich und Elektronikbereich sowie als Haushaltsartikel und medizinische technische Geräte.

40 Beispiele

Komponente A1:

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol - 1:1-Mischung bei 25°C gemäß ISO 1628).

Komponente A2:

Batch aus 80 Gew.-% Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 5 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol - 1:1-Mischung bei 25°C, gemäß ISO 1628) und 20 Gew.-% Irgafos® PEPQ (Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-diphenylen-diphosphonit) (Komponente D)

10 Komponente B:

Polycarbonat mit einer VZ von 61 ml/g, (auf Bisphenol-A-Basis) gemessen in Phenol/Dichlormethan (1:1) (Lexan® 161 der Firma General Electric Plastics).

15 Komponente C:

Methylmethacrylat/Butadien/Styrol-Pfropfkautschuk mit dreischaligem Aufbau (Polybutadien-Kern, Polystyrol-Schale, PMMA-Schale), bestehend aus 15,6 Gew.-% Methylmethacrylat, 16,7 Gew.-% Styrol und 67,7 Gew.-% Butadien.

20

Komponente D:

Irgafos® PEPQ (Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-diphenylen-diphosphonit)

25 Komponente E:

Zitronensäure-hydrat (99 % Reinheit)

Herstellung und Prüfung der Formmassen

30 Zum Mischen der Komponenten wurde ein Zweiwellenextruder verwendet (250°C Gehäusetemperatur). Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert. Die Probekörper wurden bei einer Masstemperatur von 260°C hergestellt. Desweiteren wurden die mechanischen Eigenschaften der mittels Extruder hergestellten 35 Proben bestimmt.

Die Wärmeformbeständigkeit wurde nach HDT/B ermittelt. Die Bruchdehnung der Produkte wurde an Zug-Stäben nach ISO 527 bestimmt. Die Schädigungsarbeit der Formmassen wurde nach DIN 53 433 bei

40 -30°C gemessen.

Die Verarbeitungsstabilität wurde nach 2 Methoden bestimmt:

45 a) In einem DSC-Gerät wurden die Produkte zuerst von RT auf 250°C aufgeheizt (1. Durchlauf). Nach schnellem Abkühlen wurden die Proben dann mit einer Heizrate von 20 K/min auf 250°C erhitzt und 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen. An-

25

schließlich wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 K/min abgekühlt und dabei das Kristallisationsverhalten beobachtet. In der Tabelle ist die Halbwertsbreite ($T_{1/2}$) der Rekristallisationspeaks angegeben. Je stabiler das Material ist, umso niedriger ist $T_{1/2}$.

- b) Es wurden Platten bei 290°C hergestellt. Danach wurde die Schädigungsarbeit W_s bei -30°C bestimmt.

10 Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Prüfungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1:

	Beispiel Nr.	V1	V2	1	2	V3	3	4	V4
5	Zusammensetzung der Komponenten [Gew.-%]								
	A1	39	35	35	39	59	59	55	60
	A2	-	5	5	-	-	-	5	-
10	B	50	50	49,8	49,8	40	39,7	39,7	39,7
	C	10	10	10	10	10	10	10	10
	D	1	-	-	1	1	1	-	-
	E	-	-	0,2	0,2	-	0,3	0,3	0,3
15	HDT B [°C]	93	95	95	94	76	87	86	73
	ϵ_r [%]	44	78	122	102	34	105	110	107
20	$W_{s, -30^\circ C}$ [Nm]	91	95	97	93	76	88	86	83
	Verarbeitungsstabilität								
25	$T_{1/2}$ [°C]	32	28	15	18	34	17	17	29
	$W_{s, -30^\circ C} (290^\circ C)$ [Nm]	53	87	93	88	35	65	66	43
30	V: Vergleichsversuche								

35

40

45

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

5

A) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters

10

B) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats

C) 1 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates

D) 0,1 bis 5 Gew.-% eines phosphorhaltigen Stabilisators

15

E) 0,05 bis 2 Gew.-% einer organischen Säure

F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

20

wobei die Gewichtsprozent der Komponenten A) bis F) 100 % ergeben.

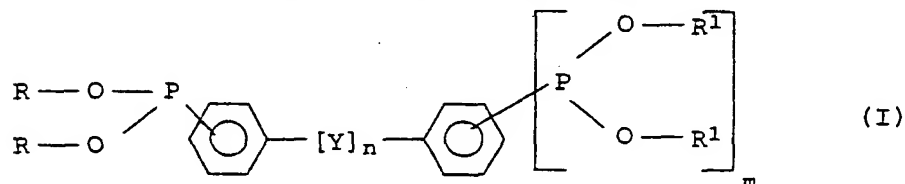
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente A) aus einem Polyalkylenterephthalat mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil aufgebaut ist.

25

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente E) aus Zitronensäure oder p-Toluolsulfonsäure oder deren Mischungen aufgebaut ist.

30 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente D) aus einem organischen Phosphonit der allgemeinen Formel (I) aufgebaut ist:

35



worin

40

m 0 oder 1,

n 0 oder 1,

45

Y eine Sauerstoff-Schwefel- oder 1,4-Phenylene-Brücke oder ein Brückenglied der Formel $-\text{CH}(\text{R}^2)-$; alle R-O- und R¹-O-Gruppen unabhängig voneinander, den Rest eines aliphati-

- 5 schen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols, der bis zu drei Hydroxylgruppen enthalten kann, wobei jedoch die Hydroxylgruppen nicht so angeordnet sind, daß sie Teile eines Phosphor-enthaltenden Ringes sein können (als mono-
- 10 valente R-O-Gruppen bezeichnet),
oder je zwei an ein Phosphoratom gebundene R-O-, bzw. R¹-Gruppen, jeweils unabhängig voneinander zusammen den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols mit insgesamt bis zu drei Hydroxylgruppen (als
- 15 bivalente R-O-, bzw. R¹-O-Gruppen bezeichnet),
- R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel COOR³ und
- 15 R³ C₁-₈-Alkyl bedeuten.
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3 in denen die Komponente D) aus mindestens einem anorganischen Salz von Phosphorsäuren aufgebaut ist.
- 20 6. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern.
7. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur
- 25 Herstellung von Karosserieaußenteilen.
8. Formteile jeglicher Art, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No
PCT/EP 00/05740A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L67/02 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 569 296 A (UNIBRA SA) 11 June 1980 (1980-06-11) page 2, line 15 - line 53; claims 1-6 ---	1,2,4-8
Y	WO 91 17209 A (EASTMAN KODAK CO) 14 November 1991 (1991-11-14) claims 7,8 ---	1,2,4-8
A	EP 0 373 465 A (BAYER AG) 20 June 1990 (1990-06-20) claims 1-7 ---	1-8
A	EP 0 256 461 A (BASF AG) 24 February 1988 (1988-02-24) cited in the application claims 1-3 -----	3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2000

Date of mailing of the international search report

29.09.2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DECOCKER, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05740

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1569296	A	11-06-1980	BE 852304 A	01-07-1977
			DE 2710729 A	22-09-1977
			FR 2343778 A	07-10-1977
			JP 52111956 A	20-09-1977
			NL 7702524 A	14-09-1977
WO 9117209	A	14-11-1991	NONE	
EP 0373465	A	20-06-1990	DE 3842219 A	21-06-1990
			DE 58908940 D	09-03-1995
			ES 2066830 T	16-03-1995
			JP 2212549 A	23-08-1990
			JP 2713784 B	16-02-1998
			KR 144153 B	15-07-1998
			US 5231124 A	27-07-1993
EP 0256461	A	24-02-1988	DE 3627131 A	11-02-1988
			DE 3766912 D	07-02-1991
			JP 63043943 A	25-02-1988
			US 4791158 A	13-12-1988

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Intern Aktenzeichen

PCT/EP 00/05740

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L67/02 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 1 569 296 A (UNIBRA SA) 11. Juni 1980 (1980-06-11) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 53; Ansprüche 1-6	1,2,4-8
Y	WO 91 17209 A (EASTMAN KODAK CO) 14. November 1991 (1991-11-14) Ansprüche 7,8	1,2,4-8
A	EP 0 373 465 A (BAYER AG) 20. Juni 1990 (1990-06-20) Ansprüche 1-7	1-8
A	EP 0 256 461 A (BASF AG) 24. Februar 1988 (1988-02-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3	3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29. 09. 2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DECOCKER, L

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: des Aktenzeichen

PCT/EP 00/05740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1569296 A	11-06-1980	BE 852304 A	01-07-1977
		DE 2710729 A	22-09-1977
		FR 2343778 A	07-10-1977
		JP 52111956 A	20-09-1977
		NL 7702524 A	14-09-1977
WO 9117209 A	14-11-1991	KEINE	
EP 0373465 A	20-06-1990	DE 3842219 A	21-06-1990
		DE 58908940 D	09-03-1995
		ES 2066830 T	16-03-1995
		JP 2212549 A	23-08-1990
		JP 2713784 B	16-02-1998
		KR 144153 B	15-07-1998
		US 5231124 A	27-07-1993
EP 0256461 A	24-02-1988	DE 3627131 A	11-02-1988
		DE 3766912 D	07-02-1991
		JP 63043943 A	25-02-1988
		US 4791158 A	13-12-1988

Polyester/Polycarbonat Blends

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters

10

B) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats

C) 1 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates

15 D) 0,1 bis 5 Gew.-% eines phosphorhaltigen Stabilisators

E) 0,05 bis 2 Gew.-% einer organischen Säure

F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

20

wobei die Gewichtsprocente der Komponenten A) bis F) 100 % ergeben.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Formkörper jeglicher Art.

Polytermischungen finden in der Technik zunehmendes Interesse, da sie maßgeschneiderte Eigenschaftskombinationen bieten. Von besonderem Interesse sind dabei Polytermischungen aus unverträglichen Polymeren, die ungewöhnliche Eigenschaftskombinationen aufweisen.

Polytermischungen auf Basis von Polyestern und Polycarbonaten sind bekannt: US 4 522 797, US 4 764 556, US 4 897 448, EP-A 180 648, DE-A 3302124. Die technisch wichtigen Produkte enthalten zur Verbesserung der Zähigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen, auch Schlagzähmodifizier, wobei bevorzugt MBS-Modifizier, Acrylat-Pfropfkautschuke sowie Ethylencopolymere mit polaren Comonomeren verwendet werden.

40

Aus J. Devaux, P. Godard, J.P. Mercier, Polym. Eng. Sci., 22, 229 (1982) ist bekannt, dass im Polyester vorhandene Katalysatorreste bei der Schmelzekompoundierung mit Polycarbonat zur Umesterung führen. Dabei entstehen Copolymere, welche die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Blends verbessern. Bei hohen Verarbeitungstemperaturen wird die Umesterung jedoch so schnell, dass die mechanischen und thermischen Eigenschaften der herge-

45

2

stellten Formkörper massiv beeinträchtigt werden. Des weiteren weisen die bei hohen Verarbeitungstemperaturen hergestellten Formmassen auch schlechte Oberflächenqualität auf (Schlieren, Verfärbungen).

5

Auch zur Verbesserung der Verarbeitungsstabilität von Polyester/Polycarbonat-Blends wurden bereits vielfältige Untersuchungen unternommen. So beschreibt z.B. die EP-A 114 288 Polyester/Polycarbonat-Blends, bei denen der zugesetzte MBS-Kautschuk in einem vorgelagerten Schritt mit einem Stabilisator vorgemischt wird. Durch diese Maßnahme werden die mechanischen Eigenschaften der Formmassen verbessert. Die Stabilität der Formmassen bei höherer Verarbeitungstemperatur ist jedoch verbesserungswürdig.

10

15 Die EP-A 634 435 beschreibt eine Katalysatormischung bestehend aus einer Ti-Verbindung und einer Phosphorverbindung, welche zur Herstellung von Polyestern verwendet werden kann. Entsprechend hergestellte Polyester zeigen in Blends mit Polycarbonat leicht verminderte Tendenz zur Umesterung.

20

In der US 4,452,932 werden beispielsweise ortho-substituierte aromatische Hydroxyverbindungen als Umesterungsschutz für Polycarbonat/Polybutylenterephthalat-Blends vorgeschlagen.

25 In der DE-A 19900891 wird ein Verfahren zum Vormischen von phosphoniten mit Polyestern vorgeschlagen, welches die Verarbeitungsstabilität verbessert.

Die EP-A 256 461 beschreibt Formmassen basierend auf Polycarbonat und Polyestern, welche geringe Mengen Sulfonsäuren enthalten. Die Produkte weisen zwar verbesserte Zähigkeit auf, die Verarbeitungsstabilität ist jedoch ungenügend.

30

Bei der Herstellung insbesondere großflächiger Teile treten aufgrund der langen Fließwege weiterhin Verarbeitungsprobleme auf, da die bislang bekannten Blends nicht ausreichend stabilisiert sind.

35

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polyester-Polycarbonat-Blends zur Verfügung zu stellen, die eine verbesserte Verarbeitungsstabilität und mechanische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere Wärmeformbeständigkeit und Schmelzestabilität für lange Zykluszeiten sollen verbessert werden.

40

45

3

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

- 5 Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 5 bis 97,85, bevorzugt 10 bis 92,7 und insbesondere 12,5 bis 89,85 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters.

Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen
10 Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

15

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch

- 20 Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden
25 Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

- Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure,
30 Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren
35 ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan-
40 diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten,
45 zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder

4

PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

- 5 Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzol-gemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.
- 10 Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppen-gehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt
- 15 wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

- Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind,
- 20 wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).
- 25 Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 30
- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder
- 35 Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem
- 40 dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

- Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate
- 45 nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die

5

Rieselbarkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

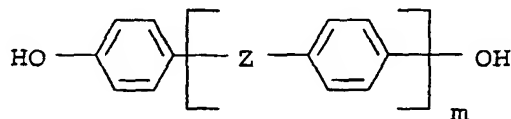
Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,
Di-(hydroxyphenyl)alkan,
Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
Di-(hydroxyphenyl)ether,
Di-(hydroxyphenyl)keton,

6

di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,
α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
Resorcin und

- 5 Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte
Derivate genannt.

Von diesen werden

- 10 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
α,α'-Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

- 15 sowie insbesondere

- 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
2,2-Di-(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,
20 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
3,4'-Dihydroxybenzophenon,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

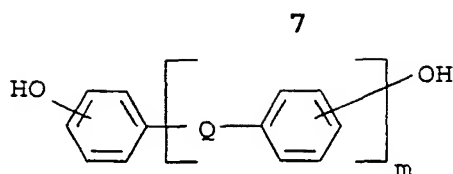
- 25 oder deren Mischungen bevorzugt.

- Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylen-
terephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese
enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylentereph-
30 thalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

- Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie
Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an
sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014,
35 beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte
erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

- Als Komponente B) enthalten die Formmassen erfindungsgemäß minde-
stens ein Polycarbonat in Mengen von 1 bis 97,85, vorzugsweise 5
40 bis 87,7 und insbesondere von 7,5 bis 84,15 Gew.-%.

- Bevorzugt werden als Komponente B) halogenfreie Polycarbonate
eingesetzt. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispiels-
weise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel



5

worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

10

Die Diphenole können an den Phenylenresten auch Substituenten haben wie C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy.

Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente B geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

25

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

40

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird.

(Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweignern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

Als weitere geeignete Komponenten B) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

35

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 30 und insbesondere 3 bis 25 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

40

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

45

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) 5 beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

- 10 Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-15 Atome aufweisen können.

Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, He-20 xa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclobiene wie 3-Methyl-tri-25 cyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

30 EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

35 Außerdem sind Polyolefincopolymere geeignet, welche durch Polymerisation in Gegenwart eines Metallocenkatalysators erhältlich sind.

- 40 Besonders bevorzugte Elastomere C) sind Polyethylenocten- und Polyethylenbutencopolymerisate mit einem Anteil bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 45 Gew.-% von Octen und/oder Buten.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des 45 Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser

10

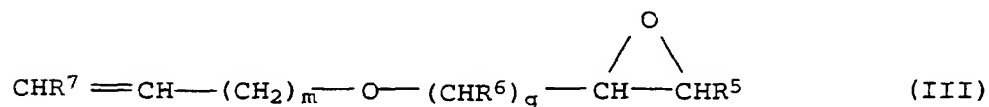
Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut



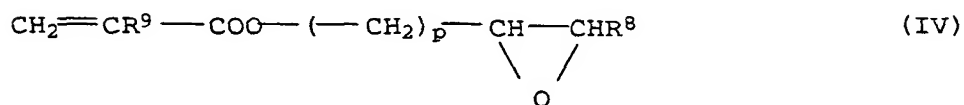
10



15



20



25

wobei R^1 bis R^9 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

30

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^1 bis R^9 Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

35

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

45

11

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

5

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

10 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder
15 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

20 Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch
25 statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige
35 Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

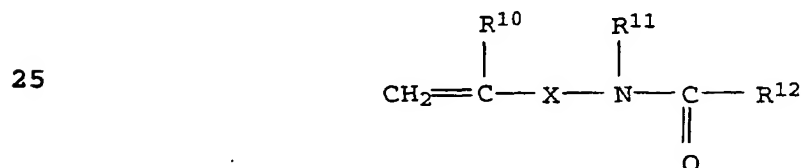
Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung
40 des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinyl-ethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.
45

12

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können
 5 auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

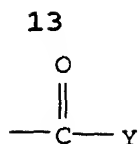
Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch
 10 Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

15 In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle
 20 Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,
 30 wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

- R^{10} Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,
- 35 R^{11} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,
- R^{12} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, eine C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe oder $-\text{OR}^{13}$
- 40 R^{13} eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,
- 45 X eine chemische Bindung, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 - C_{12} -Arylengruppe oder



5 Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind
 10 zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und
 substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-
 Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat,
 15 (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethyl-
 acrylat genannt.

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt
 sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Bu-
 20 ta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclo-
 pentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen
 Verbindungen.

Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-
 25 linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder
 mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisati-
 on mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugswei-
 se werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine
 reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen
 30 Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder
 reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert
 (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwin-
 digkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Dop-
 pelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen
 35 solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren
 die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise
 mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindun-
 gen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über
 chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

40

Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen
 enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch un-
 gesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat,
 Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entspre-
 45 chenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt
 es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monome-

14

rer; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

15	Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
	I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
20	II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
	III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
25	IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
30	V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

35 Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen
40 hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten
45

15

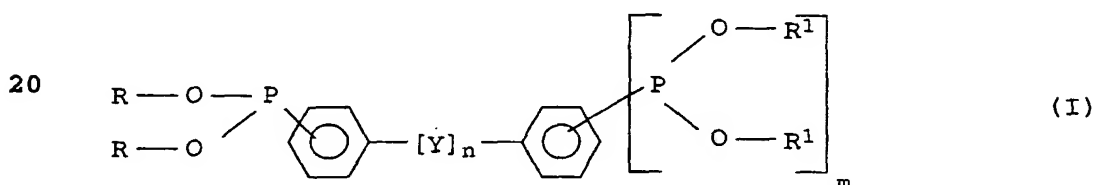
Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Silikonkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Geeignete phosphorhaltige Stabilisatoren D) sind vorzugsweise organische Phosphonite der allgemeinen Formel I



25 worin

- m 0 oder 1,
 n 0 oder 1,
 y eine Sauerstoff-, Schwefel- oder 1,4-Phenylen-Brücke oder ein Brückenglied der Formel $-\text{CH}(\text{R}^2)-$; alle R-O- und R¹-O-Gruppen unabhängig voneinander, den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols der bis zu drei Hydroxylgruppen enthalten sein kann, wobei jedoch die Hydroxylgruppen nicht so angeordnet sind, daß sie Teile eines Phosphorhaltenden Ringes sein können (als monovalente R-O-Gruppen bezeichnet),
 oder je zwei an ein Phosphoratom gebundene R-O-, bzw. R¹-O-Gruppen, jeweils unabhängig voneinander zusammen den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols mit insgesamt bis zu drei Hydroxylgruppen (als bivalente R-O-, bzw. R¹-O-Gruppen bezeichnet),
 R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel COOR³ und
 R³ C₁-C₈-Alkyl bedeuten.

45

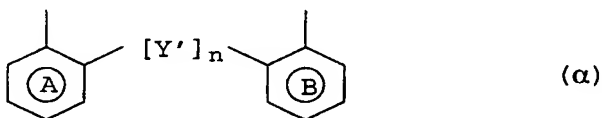
16

Bevorzugt ist mindestens eine R-O und mindestens R¹-O-Gruppe, ein Phenolrest, welcher in 2-Stellung eine sterisch gehinderte Gruppe, insbesondere t-Butylreste, trägt.

- 5 Besonders bevorzugt ist Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-bi-phenylen-diphosphonit, welches als Irgaphos® PEPQ der Firma Ciba Geigy AG im Handel erhältlich ist.

Wenn R-O- und R¹-O- divalente Reste sind, leiten sie sich vorzugs-
10 weise von zwei oder dreiwertigen Alkoholen ab.

Vorzugsweise bedeutet R gleich R¹ und dieses ist Alkyl, Aralkyl (vorzugsweise gegebenenfalls subst. Phenyl oder Phenylen), Aryl (vorzugsweise gegebenenfalls subst. Phenyl) oder eine Gruppe der
15 Formel α



worin die Kerne A und B weitere Substituenten tragen können und Y' eine Sauerstoff- oder Schwefelbrücke oder ein Brückenglied der Formel -CH(R³)-,

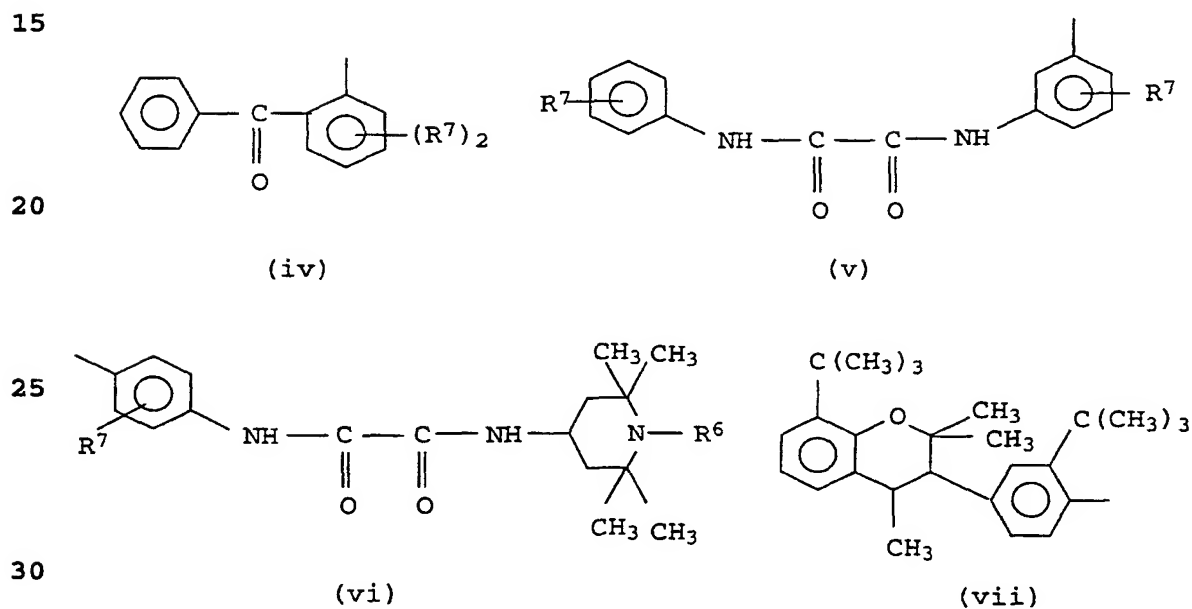
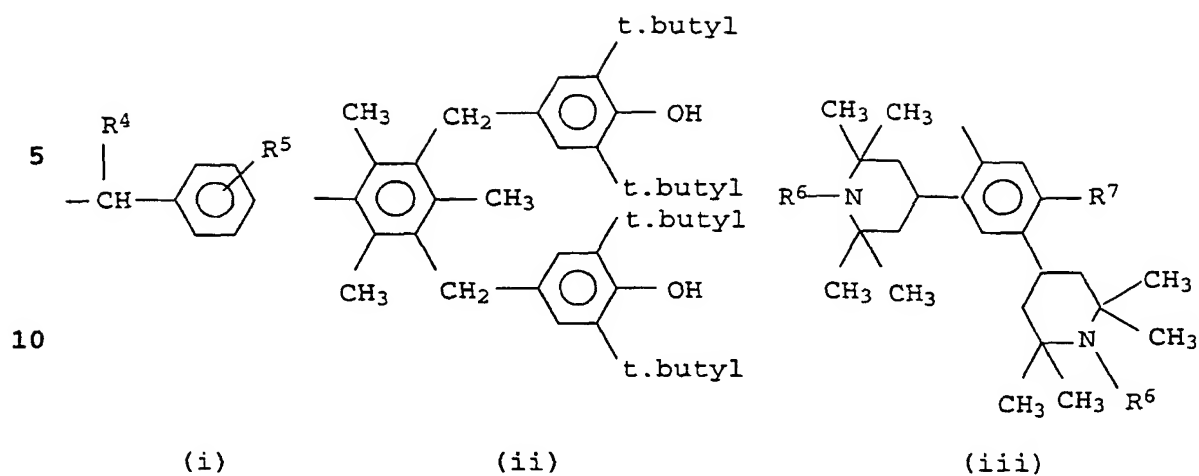
- 25 R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel -COOR³ und
R³ C₁₋₈-Alkyl und
n 0 oder 1 bedeuten (als divalentes R' bezeichnet).

- 30 Besonders bevorzugte Reste R sind die Reste R'', wobei dieses C₁₋₂₂-Alkyl, Phenyl, das 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Cyan C₁₋₂₂-Alkyl, C₁₋₂₂-Alkoxy, Benzyl, Phenyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-pi-peridyl-4-, Hydroxy, C₁₋₈-Alkyl-phenyl, Carboxyl, -C(CH₃)₂-C₆H₅, -COO-C₁₋₂₂-Alkyl, CH₂CH₂COOH, -CH₂CH₂COO-, C₁₋₂₂-Alkyl oder
35 -CH₂-S-C₁₋₂₂-Alkyl tragen kann; oder eine Gruppe der Formel i bis vii.

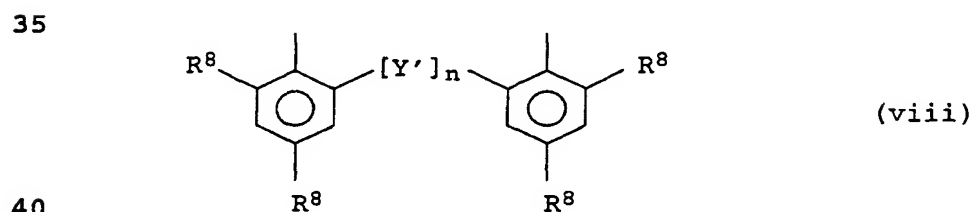
40

45

17



oder zwei R'' gemeinsam eine Gruppe der Formel viii



bedeuten, wobei

- 45 R⁸ Wasserstoff oder C₁₋₂₂-Alkyl,
 R⁶ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder -CO-C₁₋₈-Alkyl,
 R⁴ Wasserstoff oder C₁₋₂₂-Alkyl,

18

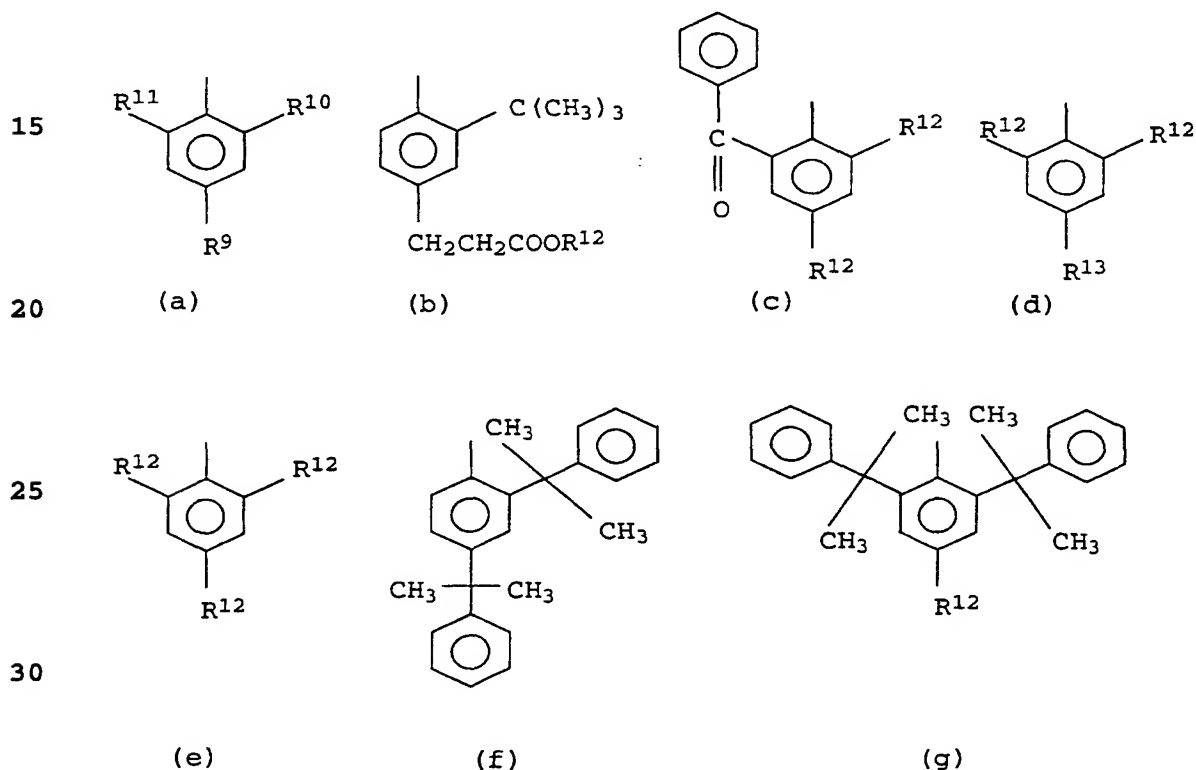
R⁵ Wasserstoff, C₁₋₂₂-Alkyl, C₁₋₂₂-Alkoxy, Benzyl, Cyan, Phenyl, Hydroxyl, C₁₋₈-Alkylphenyl, C₁₋₂₂-Alkoxy-carbonyl, C₁₋₂₂-Alkoxy-carbonylethyl, Carboxyethyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-4- oder eine Gruppe der Formel -CH₂-S-C₁₋₂₂-Alkyl oder

5 -C(CH₃)₂-C₆H₅ und

R⁷ Wasserstoff, C₁₋₂₂-Alkyl, Hydroxy oder Alkoxy bedeuten und

Y' und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Insbesondere bevorzugt als Reste R sind die Reste R'', die eine
10 der Formeln a bis g



35 entsprechen, worin

R⁹ Wasserstoff, C₁₋₈-Alkyl, C₁₋₈-Alkoxy, Phenyl, C₁₋₈-Alkylphenyl oder Phenyl-C₁₋₈-Alkylphenyl oder Phenyl-C₁₋₄-alkyl,

40 R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander, Wasserstoff, C₁₋₂₂-Alkyl, Phenyl oder C₁₋₈-Alkylphenyl,

R¹² Wasserstoff oder C₁₋₈-Alkyl und

R¹³ Cyan, Carboxyl oder C₁₋₈-Alkoxy-carbonyl

bedeuten.

45

19

Unter den Gruppen der Formel a sind 2-tert.-Butylphenyl, 2-Phenylphenyl, 2-(1',1'-Dimethyl-propyl)-phenyl, 2-Cyclohexylphenyl, 2-tert.-Butyl-4-methylphenyl, 2,4-Di-tert.-amylphenyl, 2,4-Di-tert.-butylphenyl, 2,4-Di-phenylphenyl, 2,4-Di-tert.-octylphenyl, 5 2-tert.-Butyl-4-phenyl-phenyl, 2,4-Bis-(1',1'-dimethylpropyl)-phenyl, 2-(1'-Phenyl-1'-methylethyl)-phenyl, 2,4-Bis-(1'-Phenyl-1'-methylethyl)-phenyl und 2,4-Di-tert.-butyl-6-methylphenyl bevorzugt.

- 10 Geeignete anorganische Umesterungsstabilisatoren sind z.B. in der US 5 674 928 beschrieben. Als besonders geeignet seien saure Salze der Phosphorsäure wie z.B. Monozinkphosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat und Kaliumdihydrogenphosphat genannt. Daneben können auch Phosphate wie z.B. Zn-Phosphat und Kupfer-Phosphat verwendet werden. Geeignet sind auch andere Metallphosphate mit Metallen der ersten und zweiten Neben-
15 gruppe. Daneben können auch P-enthaltende Säuren wie z.B. Phosphorsäure Verwendung finden. Geeignete Verbindungen sind z.B. $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}\text{aH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

20

Die Stabilisatoren D) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 und insbesondere 0,25 bis 2 Gew.-% enthalten.

- 25 Gemäß der Erfindung enthalten die Formmassen eine oder eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen organischen Säuren, insbesondere niedermolekularen halogenfreien Säuren als Komponente E). Der Anteil dieser Komponente an den Formmassen beträgt im allgemeinen von 0,05 bis 2, bevorzugt von 0,1 bis 1,8 Gew.-%,
30 insbesondere 0,1 bis 1,5, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen.

- Unter niedermolekular im Sinne der vorliegenden Erfindung werden bis zu mehrkernige, beispielsweise bis zu fünfkernige Ver-
35 bindungen, insbesondere monomolekulare Verbindungen verstanden. Selbstverständlich werden auch die säuretypischen Assoziate unter dem Begriff Säure verstanden. Mitumfaßt sind ferner Säurehydrate.

- Die Säuren sind erfindungsgemäß halogenfrei, d.h. enthalten
40 im molekularen Gerüst keine Halogene. Säuren, die geringfügige halogenhaltige Verunreinigungen aufweisen, sind dagegen erfindungsgemäß mitumfaßt.

- Vorteilhafterweise werden Säuren eingesetzt, die bei den Ver-
45 arbeitungstemperaturen nicht oder nur gering flüchtig sind bzw. sich bei Temperaturen von bis zu etwa 300 °C nicht zersetzen.

20

Die Säuren können eine, zwei oder mehrere, beispielsweise bis zu zehn Säuregruppen enthalten.

Bevorzugt werden organische Säuren eingesetzt. Es kommen sowohl
 5 aromatische als auch aliphatische Säuren in Betracht. Ebenso
 können aliphatisch/aromatische Säuren verwendet werden. Zu den
 bevorzugten Säuren zählen Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoe-
 säure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Sulfon-
 säuren wie p-Toluolsulfonsäure, Fumarsäure, Zitronensäure,
 10 Mandelsäure oder Weinsäure.

Besonders bevorzugt werden Zitronensäure oder p-Toluolsulfonsäure
 oder deren Mischungen eingesetzt. Beispielsweise kann darin der
 Gewichtsanteil der Zitronensäure von 1 bis 99, bevorzugt von
 15 10 bis 90 % und der der p-Toluolsulfonsäure entsprechend von
 1 bis 99, bevorzugt von 10 bis 90 % betragen.

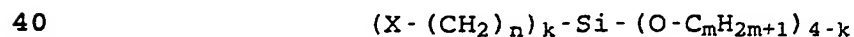
Neben den wesentlichen Komponenten A), B), C), D) und E) können
 den Formmassen weitere Zusatzstoffe F) zugegeben werden, in Men-
 20 gen bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%.

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe seien Kohlen-
 stofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest,
 Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin,
 25 Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat ge-
 nannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 %
 eingesetzt werden.

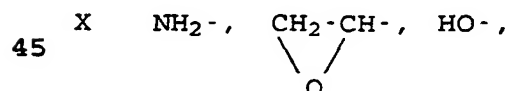
Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern,
 30 Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern
 als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings
 oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit
 35 mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich
 vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



21

- n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2
k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

5 Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

10 Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf F) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

15

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein

20 L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 3 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

25

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen

30 Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

35

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in

40 Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt, welche verschieden von B) sind.

45

22

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

5

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

10

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

20

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

25 Die Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

30 Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers",
35 Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50}
40 (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

45

23

Als weitere Zusatzstoffe seien Flammenschutzmittel genannt, welche üblicherweise in Mengen von 0 bis 30, vorzugsweise von 0 bis 25 in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können. Geeignete Flammenschutzmittel sind insbesondere halogenhaltige

- 5 Verbindungen, wie bromierte Oligo- oder Polystyrole, stickstoffhaltige Verbindungen wie Melamin, Melamincyanurat, Guanidine oder phosphorhaltige Verbindungen jeglicher Art.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an
10 sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten
15 vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis
20 E) sowie gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe F) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur
25 gewünschten Viskosität kondensiert.

In einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise werden die Komponenten A) und D) vorab als Batch (Konzentrat) konfektioniert und anschließend mit den übrigen Komponenten in üblicher Weise ge-
30 mischt.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Kombination von mechanischen Eigenschaften, insbesondere Zähigkeit, Fließfähigkeit und Schmelzestabilität aus.
35 Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im KFZ-Bereich und Elektronikbereich sowie als Haushaltsartikel und medizinische technische Geräte.

40 Beispiele

Komponente A1:

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur®
45 B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol - 1:1-Mischung bei 25°C gemäß ISO 1628).

24

Komponente A2:

Batch aus 80 Gew.-% Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 5 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol - 1:1-Mischung bei 25°C, gemäß ISO 1628) und 20 Gew.-% Irgafos® PEPQ (Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-diphenylen-diphosphonit) (Komponente D)

10 Komponente B:

Polycarbonat mit einer VZ von 61 ml/g, (auf Bisphenol-A-Basis) gemessen in Phenol/Dichlormethan (1:1) (Lexan® 161 der Firma General Electric Plastics).

15 Komponente C:

Methylmethacrylat/Butadien/Styrol-Pfropfkautschuk mit dreischaligem Aufbau (Polybutadien-Kern, Polystyrol-Schale, PMMA-Schale), bestehend aus 15,6 Gew.-% Methylmethacrylat, 16,7 Gew.-% Styrol und 67,7 Gew.-% Butadien.

20

Komponente D:

Irgafos® PEPQ (Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-diphenylen-diphosphonit)

25 Komponente E:

Zitronensäure-hydrat (99 % Reinheit)

Herstellung und Prüfung der Formmassen

30 Zum Mischen der Komponenten wurde ein Zweiwellenextruder verwendet (250°C Gehäusetemperatur). Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert. Die Probekörper wurden bei einer Masstemperatur von 260°C hergestellt. Desweiteren wurden die mechanischen Eigenschaften der mittels Extruder hergestellten 35 Proben bestimmt.

Die Wärmeformbeständigkeit wurde nach HDT/B ermittelt. Die Bruchdehnung der Produkte wurde an Zug-Stäben nach ISO 527 bestimmt. Die Schädigungsarbeit der Formmassen wurde nach DIN 53 433 bei 40 -30°C gemessen.

Die Verarbeitungsstabilität wurde nach 2 Methoden bestimmt:

45 a) In einem DSC-Gerät wurden die Produkte zuerst von RT auf 250°C aufgeheizt (1. Durchlauf). Nach schnellem Abkühlen wurden die Proben dann mit einer Heizrate von 20 K/min auf 250°C erhitzt und 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen. An-

25

schließlich wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 K/min abgekühlt und dabei das Kristallisationsverhalten beobachtet. In der Tabelle ist die Halbwertsbreite ($T_{1/2}$) der Rekristallisationspeaks angegeben. Je stabiler das Material ist, umso niedriger ist $T_{1/2}$.

5

b) Es wurden Platten bei 290°C hergestellt. Danach wurde die Schädigungsarbeit W_s bei -30°C bestimmt.

10 Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Prüfungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1:

	Beispiel Nr.	V1	V2	1	2	V3	3	4	V4
5	Zusammensetzung der Komponenten [Gew.-%]								
	A1	39	35	35	39	59	59	55	60
	A2	-	5	5	-	-	-	5	-
	B	50	50	49,8	49,8	40	39,7	39,7	39,7
10	C	10	10	10	10	10	10	10	10
	D	1	-	-	1	1	1	-	-
	E	-	-	0,2	0,2	-	0,3	0,3	0,3
15	HDT B [°C]	93	95	95	94	76	87	86	73
	ϵ_r [%]	44	78	122	102	34	105	110	107
20	$W_{S, -30^{\circ}C}$ [Nm]	91	95	97	93	76	88	86	83
	Verarbeitungsstabilität								
25	$T_{1/2}$ [°C]	32	28	15	18	34	17	17	29
	$W_{S, -30^{\circ}C} (290^{\circ}C)$ [Nm]	53	87	93	88	35	65	66	43
30	V:Vergleichsversuche								

35

40

45

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters

B) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats

C) 1 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates

D) 0,1 bis 5 Gew.-% eines phosphorhaltigen Stabilisators

E) 0,05 bis 2 Gew.-% einer organischen Säure

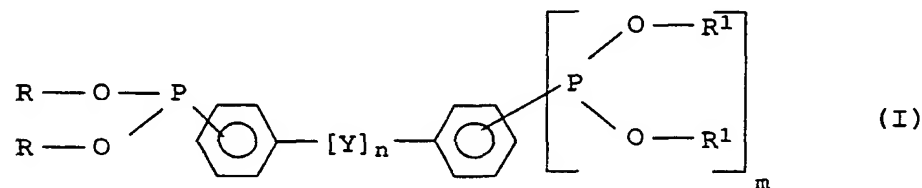
F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis F) 100 % ergeben.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente A) aus einem Polyalkylenterephthalat mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil aufgebaut ist.

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente E) aus Zitronensäure oder p-Toluolsulfonsäure oder deren Mischungen aufgebaut ist.

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente D) aus einem organischen Phosphonit der allgemeinen Formel (I) aufgebaut ist:



worin

m 0 oder 1,

n 0 oder 1,

Y eine Sauerstoff-Schwefel- oder 1,4-Phenylen-Brücke oder ein Brückenglied der Formel $-\text{CH}(\text{R}^2)-$; alle R-O- und $\text{R}^1\text{-O-}$ Gruppen unabhängig voneinander, den Rest eines aliphati-

28

5 schen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols, der bis
zu drei Hydroxylgruppen enthalten kann, wobei jedoch die
Hydroxylgruppen nicht so angeordnet sind, daß sie Teile
eines Phosphor-enthaltenden Ringes sein können (als mono-
valente R-O-Gruppen bezeichnet),
oder je zwei an ein Phosphoratom gebundene R-O-, bzw.
R¹-Gruppen, jeweils unabhängig voneinander zusammen den
Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen
Alkohols mit insgesamt bis zu drei Hydroxylgruppen (als
10 bivalente R-O-, bzw. R¹-O-Gruppen bezeichnet),

R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel
COOR³ und

15 R³ C₁₋₈-Alkyl bedeuten.

5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3 in
denen die Komponente D) aus mindestens einem anorganischen
Salz von Phosphorsäuren aufgebaut ist.

20

6. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur
Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern.

7. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur
25 Herstellung von Karosserieaußenteilen.

8. Formteile jeglicher Art, erhältlich aus den thermoplastischen
Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No
PCT/EP 00/05740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L67/02 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 569 296 A (UNIBRA SA) 11 June 1980 (1980-06-11) page 2, line 15 - line 53; claims 1-6 ---	1,2,4-8
Y	WO 91 17209 A (EASTMAN KODAK CO) 14 November 1991 (1991-11-14) claims 7,8 ---	1,2,4-8
A	EP 0 373 465 A (BAYER AG) 20 June 1990 (1990-06-20) claims 1-7 ---	1-8
A	EP 0 256 461 A (BASF AG) 24 February 1988 (1988-02-24) cited in the application claims 1-3 -----	3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2000

Date of mailing of the international search report

29.09.2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DECOCKER, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1569296 A	11-06-1980	BE 852304 A DE 2710729 A FR 2343778 A JP 52111956 A NL 7702524 A	01-07-1977 22-09-1977 07-10-1977 20-09-1977 14-09-1977
WO 9117209 A	14-11-1991	NONE	
EP 0373465 A	20-06-1990	DE 3842219 A DE 58908940 D ES 2066830 T JP 2212549 A JP 2713784 B KR 144153 B US 5231124 A	21-06-1990 09-03-1995 16-03-1995 23-08-1990 16-02-1998 15-07-1998 27-07-1993
EP 0256461 A	24-02-1988	DE 3627131 A DE 3766912 D JP 63043943 A US 4791158 A	11-02-1988 07-02-1991 25-02-1988 13-12-1988

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Intern Aktenzeichen

PCT/EP 00/05740

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L67/02 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 1 569 296 A (UNIBRA SA) 11. Juni 1980 (1980-06-11) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 53; Ansprüche 1-6	1,2,4-8
Y	WO 91 17209 A (EASTMAN KODAK CO) 14. November 1991 (1991-11-14) Ansprüche 7,8	1,2,4-8
A	EP 0 373 465 A (BAYER AG) 20. Juni 1990 (1990-06-20) Ansprüche 1-7	1-8
A	EP 0 256 461 A (BASF AG) 24. Februar 1988 (1988-02-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3	3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. 09. 2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DECOCKER, L

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1569296 A	11-06-1980	BE 852304 A	01-07-1977
		DE 2710729 A	22-09-1977
		FR 2343778 A	07-10-1977
		JP 52111956 A	20-09-1977
		NL 7702524 A	14-09-1977

WO 9117209 A	14-11-1991	KEINE	

EP 0373465 A	20-06-1990	DE 3842219 A	21-06-1990
		DE 58908940 D	09-03-1995
		ES 2066830 T	16-03-1995
		JP 2212549 A	23-08-1990
		JP 2713784 B	16-02-1998
		KR 144153 B	15-07-1998
		US 5231124 A	27-07-1993

EP 0256461 A	24-02-1988	DE 3627131 A	11-02-1988
		DE 3766912 D	07-02-1991
		JP 63043943 A	25-02-1988
		US 4791158 A	13-12-1988

- 35



m is 0 or 1,

45 n is 0 or 1,

27

Y is an oxygen bridge, a sulfur bridge or a 1,4-phenylene bridge, or a bridging unit of the formula $-\text{CH}(\text{R}^2)-$; each of the R-O- and R^1 -O-groups, independently of one another, is the radical of an aliphatic, alicyclic or aromatic alcohol which may contain up to three hydroxyl groups, but excluding any arrangement of the hydroxyl groups which permits these to be part of a phosphorus-containing ring (termed monovalent R-O-groups),
or two R-O- or, respectively, R^1 -O- groups, bonded to a phosphorus atom, in each case independently of one another, together are the radical of an aliphatic, alicyclic or aromatic alcohol having a total of up to three hydroxyl groups (termed bivalent R-O-, or, respectively, R^1 -O-groups),

R^2 is hydrogen, C_1 - C_8 -alkyl or a group of the formula COOR^3 , and

R^3 is C_1 - C_8 -alkyl.

5. A thermoplastic molding composition as claimed in any of claims 1 to 3, wherein component D) is composed of at least one inorganic salt of phosphoric acids.
6. The use of the molding compositions as claimed in any of claims 1 to 5 for producing moldings, films or fibers.
7. The use of the molding compositions as claimed in any of claims 1 to 5 for producing exterior bodywork parts.
8. A molding of any type, obtainable from the thermoplastic molding compositions as claimed in any of claims 1 to 5.

Polyester/polycarbonate blends

Abstract

5

Thermoplastic molding compositions comprise

- 10 A) from 1 to 97.85% by weight of at least one thermoplastic polyester,
- B) from 1 to 97.85% by weight of at least one polycarbonate,
- C) from 1 to 50% by weight of an elastomeric polymer,
- 15 D) from 0.1 to 5% by weight of a phosphorus-containing stabilizer,
- E) from 0.05 to 2 % by weight of an organic acid, and
- 20 F) from 0 to 60% by weight of other additives,

where the percentages by weight of components A) to F) give 100%.

25

30

35

40

45

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050445	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/05740	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01/07/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. -----

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L67/02 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 1 569 296 A (UNIBRA SA) 11. Juni 1980 (1980-06-11) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 53; Ansprüche 1-6	1,2,4-8
Y	WO 91 17209 A (EASTMAN KODAK CO) 14. November 1991 (1991-11-14) Ansprüche 7,8	1,2,4-8
A	EP 0 373 465 A (BAYER AG) 20. Juni 1990 (1990-06-20) Ansprüche 1-7	1-8
A	EP 0 256 461 A (BASF AG) 24. Februar 1988 (1988-02-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3	3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. 09. 2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DECOCKER, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/00/05740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1569296 A	11-06-1980	BE 852304 A	01-07-1977
		DE 2710729 A	22-09-1977
		FR 2343778 A	07-10-1977
		JP 52111956 A	20-09-1977
		NL 7702524 A	14-09-1977
WO 9117209 A	14-11-1991	KEINE	
EP 0373465 A	20-06-1990	DE 3842219 A	21-06-1990
		DE 58908940 D	09-03-1995
		ES 2066830 T	16-03-1995
		JP 2212549 A	23-08-1990
		JP 2713784 B	16-02-1998
		KR 144153 B	15-07-1998
		US 5231124 A	27-07-1993
EP 0256461 A	24-02-1988	DE 3627131 A	11-02-1988
		DE 3766912 D	07-02-1991
		JP 63043943 A	25-02-1988
		US 4791158 A	13-12-1988

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 28 SEP 2001

WIPO PCT

T16

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050445	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05740	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 01/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08L67/02		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		


- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 26.09.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Van de Panne, V Tel. Nr. +49 89 2399 8405 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-26 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-6 eingegangen am 15/09/2001 mit Schreiben vom 14/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.


Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt: 

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

I Die neuen Ansprüche werden von den ursprünglichen Unterlagen gestützt und entsprechen den Erfordernissen des Artikels 34.2(b) PCT.

II Die EP-A 373 465 (hiernach "D1") offenbart thermoplastische Formmassen, enthaltend die gleichen Komponenten A, B, C und F wie der vorliegende Anspruch 1, und zusätzlich 0,01 bis 0,5 Gew.% eines phosphorhaltigen Stabilisators in der Form eines spezifischen Phosphits, und 0,01 bis 0,5 Gew.% einer organischen Säure in der Form eines Phosphorigsäureesters mit einer freien P-(OH) -Gruppe. Die Additive wurden im wesentlichen zur Verbesserung der Lackierbarkeit der Formteile zugesetzt. Gemäss vorliegendem Anspruch 1 wird ein anderer phosphorhaltiger Stabilisator verwendet, und es können auch andere organische Säuren eingesetzt werden. Anspruch 1 ist somit neu.

III Laut GB-A 1 569 296 (hiernach "D2") können Polyester/Polycarbonat Blends durch Zugabe eines Phosphits oder Phosphonats **oder** einer Carbonsäure stabilisiert werden. Weder D2 noch D1 noch ein anderes im Recherchen-Bericht genanntes Dokument suggerieren, dass die Verarbeitungsstabilität von Blends aus den Komponenten A, B, C und ggf F wesentlich verbessert werden kann durch Zugabe einer **Kombination** aus dem in Anspruch 1 definierten phosphorhaltigen Stabilisator und einer organischen Säure. Die Ansprüche 1-8 beruhen damit auf einer erfinderischen Tätigkeit.

IV Die Beschreibung ist nicht an den neuen Hauptanspruch angepasst und es fehlt eine Diskussion der Dokumente D1 und D2.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

5

A) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters

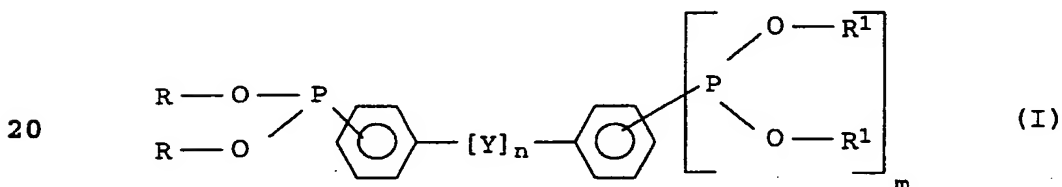
B) 1 bis 97,85 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats

10

C) 1 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates

D) 0,1 bis 5 Gew.-% eines phosphorhaltigen Stabilisators, wobei die Komponente D) aus einem organischen Phosphonit der allgemeinen Formel (I) aufgebaut ist:

15



worin

25

m 0 oder 1,

n 0 oder 1,

30

Y eine Sauerstoff-Schwefel- oder 1,4-Phenylene-Brücke oder ein Brückenglied der Formel $-\text{CH}(\text{R}^2)-$; alle R-O- und R¹-O-Gruppen unabhängig voneinander, den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols, der bis zu drei Hydroxylgruppen enthalten kann, wobei jedoch die Hydroxylgruppen nicht so angeordnet sind, daß sie Teile eines Phosphor-enthaltenden Ringes sein können (als monovalente R-O-Gruppen bezeichnet), oder je zwei an ein Phosphoratom gebundene R-O-, bzw. R¹-Gruppen, jeweils unabhängig voneinander zusammen den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols mit insgesamt bis zu drei Hydroxylgruppen (als bivalente R-O-, bzw. R¹-O-Gruppen bezeichnet),

35

40

R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel COOR³ und

45

28

R³ C₁₋₈-Alkyl bedeuten
oder aus mindestens einem anorganischen Salz von
Phosphorsäuren aufgebaut ist,

5 E) 0,05 bis 2 Gew.-% einer organischen Säure

F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

10 wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis F) 100 %
ergeben.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die
Komponente A) aus einem Polyalkylenterephthalat mit 2 bis
10 C-Atomen im Alkoholteil aufgebaut ist.

15

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in
denen die Komponente E) aus Zitronensäure oder p-Toluolsul-
fonsäure oder deren Mischungen aufgebaut ist.

20 4. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur
Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern.

5. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur
Herstellung von Karosserieaußenteilen.

25

6. Formteile jeglicher Art, erhältlich aus den thermoplastischen
Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.

30

35

40

45

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN**

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

PCT

An
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen
GERMANY

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES
INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS
ODER DER ERKLÄRUNG

(Regel 44.1 PCT)

Patente, Marken u. Lizenzen

0 2. OKT. 2000

Absenddatum
(Tag/Monat/Jahr) 29/09/2000

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
0050/050445

WEITERES VORGEHEN siehe Punkte 1 und 4 unten

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/05740

Internationales Anmeldedatum
(Tag/Monat/Jahr) 21/06/2000

Anmelder

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

1. ☒ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird.

Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:

Der Anmelder kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

Wo sind Änderungen einzureichen?

Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20,
Telefaxnr.: (41-22) 740.14.35

Nähere Hinweise sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

2. ☐ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2)a übermittelt wird.
3. ☐ Hinsichtlich des Widerspruchs gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Anmelder mitgeteilt, daß
- ☐ der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungsbüros dem Internationalen Büro übermittelt worden sind.
- ☐ noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Anmelder wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.

4. **Weiteres Vorgehen:** Der Anmelder wird auf folgendes aufmerksam gemacht:

Kurz nach Ablauf von 18 Monaten seit dem Prioritätsdatum wird die internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Anmelder die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90^{bis} bzw. 90^{ter} 3 vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.

Innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Anmelder den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.

Innerhalb von 20 Monaten seit dem Prioritätsdatum muß der Anmelder die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungsbüros vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung oder einer nachträglichen Auswahlklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alfredo Prein

sch

ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220

Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diesen Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsvorschriften zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen.

Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsvorschriften.

HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke eines vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

Welche Teile der internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem Internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

Wo sind Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der Internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu numerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen die anderen Ansprüche nicht neu nummeriert zu werden. Im Fall einer Neunummerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu numerieren (Verwaltungsvorschriften, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19 (1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.

Im Begleitschreiben sind die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen anzugeben. So ist insbesondere zu jedem Anspruch in der internationalen Anmeldung anzugeben (gleichlautende Angaben zu verschiedenen Ansprüchen können zusammengefaßt werden), ob

- i) der Anspruch unverändert ist;
- ii) der Anspruch gestrichen worden ist;
- iii) der Anspruch neu ist;
- iv) der Anspruch einen oder mehrere Ansprüche in der eingereichten Fassung ersetzt;
- v) der Anspruch auf die Teilung eines Anspruchs in der eingereichten Fassung zurückzuführen ist.

Im folgenden sind Beispiele angegeben, wie Änderungen im Begleitschreiben zu erläutern sind:

1. [Wenn anstelle von ursprünglich 48 Ansprüchen nach der Änderung einiger Ansprüche 51 Ansprüche existieren]:
"Die Ansprüche 1 bis 29, 31, 32, 34, 35, 37 bis 48 werden durch geänderte Ansprüche gleicher Numerierung ersetzt; Ansprüche 30, 33 und 36 unverändert; neue Ansprüche 49 bis 51 hinzugefügt."
2. [Wenn anstelle von ursprünglich 15 Ansprüchen nach der Änderung aller Ansprüche 11 Ansprüche existieren]:
"Geänderte Ansprüche 1 bis 11 treten an die Stelle der Ansprüche 1 bis 15."
3. [Wenn ursprünglich 14 Ansprüche existierten und die Änderungen darin bestehen, daß einige Ansprüche gestrichen werden und neue Ansprüche hinzugefügt werden]:
"Ansprüche 1 bis 6 und 14 unverändert; Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt." Oder
"Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt; alle übrigen Ansprüche unverändert."
4. [Wenn verschiedene Arten von Änderungen durchgeführt werden]:
"Ansprüche 1 bis 10 unverändert; Ansprüche 11 bis 13, 18 und 19 gestrichen; Ansprüche 14, 15 und 16 durch geänderten Anspruch 14 ersetzt; Anspruch 17 in geänderte Ansprüche 15, 16 und 17 unterteilt; neue Ansprüche 20 und 21 hinzugefügt."

"Erklärung nach Artikel 19(1)" (Regel 46.4)

Den Änderungen kann eine Erklärung beigelegt werden, mit der die Änderungen erläutert und ihre Auswirkungen auf die Beschreibung und die Zeichnungen dargelegt werden (die nicht nach Artikel 19 (1) geändert werden können).

Die Erklärung wird zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht.

Si ist in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Sie muß kurz gehalten sein und darf, wenn in englischer Sprache abgefaßt oder ins Englische übersetzt, nicht mehr als 500 Wörter umfassen

Die Erklärung ist nicht zu verwechseln mit dem Begleitschreiben, das auf die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen hinweist, und ersetzt letzteres nicht. Sie ist auf einem gesonderten Blatt einzureichen und in der Überschrift als solche zu kennzeichnen, vorzugsweise mit den Worten "Erklärung nach Artikel 19 (1)".

Die Erklärung darf keine herabsetzenden Äußerungen über den internationalen Recherchenbericht oder die Bedeutung von in dem Bericht angeführten Veröffentlichungen enthalten. Sie darf auf im internationalen Recherchenbericht angeführte Veröffentlichungen, die sich auf einen bestimmten Anspruch beziehen, nur im Zusammenhang mit einer Änderung dieses Anspruchs Bezug nehmen.

Auswirkungen eines bereits gestellten Antrags auf internationale vorläufige Prüfung

Ist zum Zeitpunkt der Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19 bereits ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt worden, so soll der Anmelder möglichst, gleichzeitig mit der Einreichung der Änderungen (und der Erklärung) beim Internationalen Büro, auch bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde eine Kopie der Änderungen (und der Erklärung) sowie gegebenenfalls eine Übersetzung der Änderungen für das Verfahren vor der Behörde einreichen (siehe Regeln 55.3 a) und 62.2, erster Satz). Weitere Information sind den Anmerkungen zum Antragsformular (PCT/PEA/401) zu entnehmen.

Auswirkungen von Änderungen hinsichtlich der Übersetzung der internationalen Anmeldung beim Eintritt in die nationale Phase

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß bei Eintritt in die nationale Phase möglicherweise anstatt oder zusätzlich zu der Übersetzung der Ansprüche in der eingereichten Fassung eine Übersetzung der nach Artikel 19 geänderten Ansprüche an die bestimmten/ausgewählten Ämter zu übermitteln ist.

Nähere Einzelheiten über die Erfordernisse jedes bestimmten/ausgewählten Amtes sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050445	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 05740	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01/07/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ----

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L67/02 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 1 569 296 A (UNIBRA SA) 11. Juni 1980 (1980-06-11) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 53; Ansprüche 1-6 ---	1,2,4-8
Y	WO 91 17209 A (EASTMAN KODAK CO) 14. November 1991 (1991-11-14) Ansprüche 7,8 ---	1,2,4-8
A	EP 0 373 465 A (BAYER AG) 20. Juni 1990 (1990-06-20) Ansprüche 1-7 ---	1-8
A	EP 0 256 461 A (BASF AG) 24. Februar 1988 (1988-02-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3 -----	3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29. 09. 2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DECOCKER, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT 00/05740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1569296 A	11-06-1980	BE 852304 A DE 2710729 A FR 2343778 A JP 52111956 A NL 7702524 A	01-07-1977 22-09-1977 07-10-1977 20-09-1977 14-09-1977
WO 9117209 A	14-11-1991	KEINE	
EP 0373465 A	20-06-1990	DE 3842219 A DE 58908940 D ES 2066830 T JP 2212549 A JP 2713784 B KR 144153 B US 5231124 A	21-06-1990 09-03-1995 16-03-1995 23-08-1990 16-02-1998 15-07-1998 27-07-1993
EP 0256461 A	24-02-1988	DE 3627131 A DE 3766912 D JP 63043943 A US 4791158 A	11-02-1988 07-02-1991 25-02-1988 13-12-1988

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing: <div style="text-align: center;">11 January 2001 (11.01.01)</div>	
International application No.: <div style="text-align: center;">PCT/EP00/05740</div>	Applicant's or agent's file reference: <div style="text-align: center;">- 0050/050445</div>
International filing date: <div style="text-align: center;">21 June 2000 (21.06.00)</div>	Priority date: <div style="text-align: center;">01 July 1999 (01.07.99)</div>
Applicant: <div style="text-align: center;">WEBER, Martin et al</div>	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

13 October 2000 (13.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: <div style="text-align: center;">J. Zahra</div> Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing:

11 January 2001 (11.01.01)

International application No.:

PCT/EP00/05740

Applicant's or agent's file reference:

0050/050445

International filing date:

21 June 2000 (21.06.00)

Priority date:

01 July 1999 (01.07.99)

Applicant:

WEBER, Martin et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

13 October 2000 (13.10.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

